

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

3

(11)Publication number : 2001-146447

(43)Date of publication of application : 29.05.2001

(51)Int.Cl. C04B 24/26
C08F 2/01
C08F216/12
C08F220/04
C08F220/26
C08F222/02
C08F222/06
C08F290/06
// C04B103:40

(21)Application number : 11-326579

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 17.11.1999

(72)Inventor : SATO HARUYUKI
MINOU SEIYA
KOYANAGI KOJI
SHIBATA KENGO
SAKATA MASARU

(54) PRODUCTION OF METHOD CEMENT-DISPERSING AGENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a cement-dispersing agent excellent in dispersion performance.

SOLUTION: This cement-dispersing agent is obtained by using water-based solution having 0.01-4.0 mg/kg dissolved oxygen concentration as a polymerization medium in producing the cement dispersing agent by copolymerizing a polyalkylene glycol (meth)acrylate and/or polyalkylene glycol (meth)allyl ether with a (meth)acrylic acid and/or maleic acid-based monomer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

文庫 6
(11) 特許出願公開番号
特開2001-146447
(P2001-146447A)

(43) 公開日 平成13年5月29日 (2001.5.29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テラート [*] (参考)
C 0 4 B 24/26		C 0 4 B 24/26	F 4 J 0 1 1
			A 4 J 0 2 7
			E 4 J 1 0 0
			H
C 0 8 F 2/01		C 0 8 F 2/01	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-326579	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22) 出願日	平成11年11月17日 (1999.11.17)	(72) 発明者	佐藤 治之 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研 究所内
		(72) 発明者	美納 晴也 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研 究所内
		(74) 代理人	100063897 弁理士 古谷 肇 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セメント分散剤の製造法

(57) 【要約】

【課題】 より分散性能に優れたセメント分散剤を得ることができる製造法を提供する。

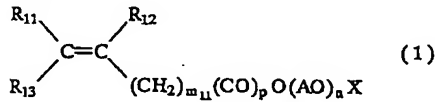
【解決手段】 ポリアルキレングリコール (メタ) アクリレート及び/又はポリアルキレングリコール (メタ) アリルエーテルと、(メタ) アクリル酸及び/又はマレイン酸系単量体とを共重合反応させてセメント分散剤を得るにあたり、重合溶媒として、25℃における溶存酸素濃度が0.01~4.0mg/kgの水系溶液を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水系溶液を重合溶媒として、ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート及び／又はポリアルキレングリコール（メタ）アリルエーテル〔以下単量体(A)という〕と、（メタ）アクリル酸系単量体及び／又はマレイン酸系単量体〔以下単量体(B)という〕とを含有する単量体混合物を共重合反応させるセメント分散剤の製造法であって、前記重合溶媒の25℃における溶存酸素濃度が0.01～4.0mg/kgであるセメント分散剤の製造法。

【請求項2】 単量体(A)が下記一般式(1)で表される化合物から選ばれる一種以上の化合物である請求項1記載のセメント分散剤の製造法。

【化1】



(式中、

R_{11} 、 R_{12} ：水素原子又はメチル基

R_{13} ：水素原子又は $-COO(AO)_nX$

$m11$ ：0～2の整数

AO：炭素数2～4のアルキレンオキシド基又はスチレンオキシド基

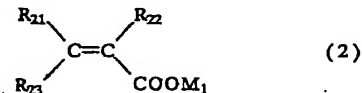
p：0又は1

n：2～300の数

X：水素原子又は炭素数1～18のアルキル基を表す。)

【請求項3】 単量体(B)が下記一般式(2)で表される化合物から選ばれる一種以上の化合物である請求項1又は2記載のセメント分散剤の製造方法。

【化2】



(式中、

R_{21} ～ R_{23} ：水素原子、メチル基又は $M_1O(CO)(CH_2)_{m21}-$ であり、 $M_1O(CO)(CH_2)_{m21}-$ は $COOM_1$ 又は他の $M_2O(CO)(CH_2)_{m21}-$ と無水物を形成していてもよく、その場合、それらの基の M_1 、 M_2 は存在しない。

M_1 、 M_2 ：水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、水酸基が置換されていてもよいモノ、ジ、トリアルキルアンモニウム

$m21$ ：0～2の整数を表す。)

【請求項4】 単量体(B)が（メタ）アクリル酸系単量体であり、単量体混合物の共重合反応を単量体(A)、(B)を連続的に供給しながら行い、且つ単量体総量の30重量%の単量体を供給した時点での（メタ）アクリル酸系単量体の反応率が30～80%である請求項1～3の何れか1

項記載のセメント分散剤の製造法。

【請求項5】 重合溶媒となる水系溶液と窒素とを、静止型混合機を用いて混合することにより、水の溶存酸素濃度を調整する請求項1～4の何れか1項記載のセメント分散剤の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セメント分散剤の製造法に関する。

10 【0002】

【従来の技術】ポリカルボン酸系重合体はセメント用分散剤として有用であり、それに関する種々の技術が提案されている。例えば、特公昭59-18338号公報には、ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル系単量体及び（メタ）アクリル酸系単量体、さらにこれらの単量体と共重合可能な単量体を特定の比率で反応させることによって製造された共重合体を含むものが開示され、特開平5-238795号公報には、ポリアルキレングリコールジエステル系単量体と解離基を有する単量体を重合して得られる共重合体を含むものが開示され、特開平8-12396号公報には、ポリアルキレングリコールエステル単量体と特定の単量体との共重合体を含むものが開示されている。

20

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、より分散性能に優れたセメント分散剤を得ることができる製造法を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、水系溶液を重合溶媒として、ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート及び／又はポリアルキレングリコール（メタ）アリルエーテル〔以下単量体(A)という〕と、（メタ）アクリル酸系単量体及び／又はマレイン酸系単量体「〔以下単量体(B)という〕とを含有する単量体混合物を共重合反応させるセメント分散剤の製造法であって、前記重合溶媒の25℃における溶存酸素濃度が0.01～4.0mg/kgであるセメント分散剤の製造法に関する。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明では、単量体(A)と(B)との重合溶媒として、25℃における溶存酸素濃度が0.01～4.0mg/kg、好ましくは0.05～2.5mg/kgの水系溶液を用いる。ここで、溶存酸素濃度は、蛍光式酸素計(FO-960：株式会社A.S.R製)により25℃において測定されたものをいう。なお、重合溶媒に単量体を添加後、窒素置換等を行う場合には、単量体をも含んだ系の溶存酸素濃度とする。重合溶媒となる水系溶液の溶存酸素濃度の調整は、重合反応槽で行ってもよく、予め溶存酸素量を調整したものをを用いてもよく、これらの場合は、攪拌下窒素を十分に流通させる、減圧と窒素置換とを十分に繰り返す等の方法により行うことができる。なお、運転効率の

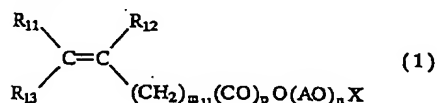
50

点より、水系溶液を重合槽に移送する配管内で窒素を混合して溶存酸素濃度を調整するのが好ましく、特に配管の途中に静止型混合機を設置するのが好ましい。この静止型混合機としては、ニュースタティックミキサー（東京日進ジャバラ株式会社製）、ラモンドスーパーミキサー（環境科学工業株式会社製）、ノリタケスタティックミキサー（株式会社ノリタケリミテド製）等の市販のものを用いることができる。

【0006】本発明に用いられる単量体(A)としては、下記一般式(1)で表される化合物から選ばれる一種以上の化合物が好ましい。

【0007】

【化3】



【0008】(式中、

R_{11} 、 R_{12} ：水素原子又はメチル基

R_{13} ：水素原子又は $-COO(AO)_nX$

$m11$ ：0～2の整数

AO：炭素数2～4のアルキレンオキシド基又はスチレンオキシド基、好ましくは炭素数2～3のアルキレンオキシド基

p：0又は1

n：2～300の数

X：水素原子又は炭素数1～18のアルキル基、好ましくは水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表す。)

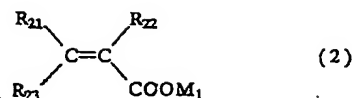
【0009】一般式(1)で表される単量体としては、メトキシポリエチレングリコール、メトキシポリプロピレングリコール、メトキシポリスチレングリコール、エトキシポリエチレングリコール等の片末端アルキル封鎖ポリアルキレングリコールと(メタ)アクリル酸、マレイン酸とのエステル化物や(メタ)アリルアルコールとのエーテル化物、及び(メタ)アクリル酸、マレイン酸、(メタ)アリルアルコールへのエチレンオキシド、プロピレンオキシド、スチレンオキシド付加物が好ましく用いられる。好ましくは、 R_{13} が水素原子であり、且つpが1、 $m11$ が0のものである。より好ましくは炭素数1～3のアルコキシ、特にメトキシポリエチレングリコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化物である。ポリアルキレングリコールの平均付加モル数は2～300モルの範囲が流動性及び流動保持性に優れるため好ましく、2～150モル、更には5～130モルの範囲がより好ましい。なお例えば平均付加モル数の異なる二種以上の単量体を用いてもよい。

【0010】また、単量体(B)としては、下記一般式(2)で表される化合物の中から選ばれる一種以上

50

【0011】

【化4】



【0012】(式中、

$R_{21} \sim R_{23}$ ：水素原子、メチル基又は $M_2O(CO)(CH_2)_{m21}-$ であり、 $M_2O(CO)(CH_2)_{m21}-$ は $COOM_1$ 又は他の $M_2O(CO)(CH_2)_{m21}-$ と無水物を形成していてもよく、その場合、それらの基の M_1 、 M_2 は存在しない。

M_1 、 M_2 ：水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、水酸基が置換されていてもよいモノ、ジ、トリアルキルアンモニウム

$m21$ ：0～2の整数を表す。)

【0013】一般式(2)で表される単量体としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸系単量体、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等のジカルボン酸系単量体、又はこれらの無水物もしくは塩、具体的にはアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、水酸基が置換されていてもよいモノ、ジ、トリアルキル(炭素数2～6が好ましい。)アンモニウム塩が好ましく、より好ましくは(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸又はこれらのアルカリ金属塩であり、更に好ましくは(メタ)アクリル酸又はこれらのアルカリ金属塩である。

【0014】更に、本発明の効果を損なわない範囲内で他の共重合可能な単量体、例えば、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、スチレン、水酸基が置換していてもよい炭素数1～4のアルキル(メタ)アクリル酸エステル、スチレンスルホン酸、メタリルスルホン酸又はこれらの金属塩等を反応させてもよい。しかしながら、一般式(1)、(2)の単量体が全単量体中の50重量%以上、特に80重量%以上を占めることが好ましい。特に好ましくは、実質的に単量体(1)と(2)とを用いることである。

【0015】共重合体を構成する単量体(1)、単量体(2)の反応単位は、(1)0.1～90モル%、(2)10～99.9モル%の範囲が、流動性、流動保持性に優れ好ましい。更に(1)1～70モル%、(2)30～99モル%、特に(1)10～60モル%、(2)40～90モル%が、流動性、流動保持性に極めて優れ、しかもセメントの粘性も著しく低減され好ましい。

【0016】重合溶媒である、25℃における溶存酸素濃度が0.01～4.0mg/kg、好ましくは0.05～2.5mg/kgの水系溶液は、単量体総重量に対して、0.1～5重量倍、特に0.5～3.5重量倍の比率で用いることが好ましい。なお、水系溶液とは、水もしくは水を50%以上含有する溶液であり、水と均一に混合し得るメタノール、イソプロパノール等の低級アルコールやアセトン、メチルエチルケト

ン等のケトン類が混合されていてもよい。

【0017】本発明の共重合反応は、回分式でも連続式でも行うことができ、上記特定の重合溶媒を用いる以外は公知の方法に準じて行うことができる。反応温度は30～105℃、特に40～90℃が好ましい。

【0018】本発明では、単量体(B)として(メタ)アクリル酸系単量体を用い、単量体(A)、(B)を、反応器に連続的(断続的も含む)に供給しながら共重合反応を行う場合は、単量体総量の30重量%の単量体を供給した時点で、(メタ)アクリル酸系単量体の反応率が30～80%、更に35～70%であることが好ましい。(メタ)アクリル酸系単量体の反応率は、反応液中に残存する(メタ)アクリル酸系単量体の量をHPLCで測定し、下式により求めたものをいう。

反応率(%) = [(メタ)アクリル酸系単量体の供給量 - 残存する(メタ)アクリル酸系単量体の重量] / (メタ)アクリル酸系単量体の供給量 × 100

なお、反応率は、反応温度、重合開始剤の種類及び量、水系溶液の溶存酸素濃度等を調整することにより制御できる。

【0019】本発明の共重合反応では、過硫酸塩、アゾ化合物等の重合開始剤や低級アルキルメルカプタン、2-メルカプトエタノール等のチオール類等の連鎖移動剤、重合促進剤等を使用する。

【0020】本発明の製造方法により得られる共重合体は、酸型のままでもセメント用分散剤として使用することができるが、酸性によるエステルの加水分解を抑制する観点から、アルカリによる中和によって塩の形にすることが好ましい。このアルカリとしては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、アンモニア、モノ、ジ又はトリアルキル(炭素数2～6が好ましい。)アミン、モノ、ジ又はトリアルカノール(炭素数2～6が好ましい。)アミン等を挙げることができる。

【0021】本発明の製造方法により得られる共重合体は、ポルトランドセメント、アルミナセメント、各種混合セメント等の水硬セメント、石膏等のセメント以外の水硬材料等の分散剤として用いることができる。

【0022】

【実施例】実施例1

ガラス製反応容器に水304重量部を仕込み、攪拌下長時間窒素置換を行い、水の溶存酸素濃度を25℃において0.2mq/kgとした。次いで、全仕込合計1000重量部当たり3ml/minの窒素雰囲気下80℃に昇温後、60%メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(エチレンオキシド平均付加モル数115)水溶液を600重量部、メタクリル酸24重量部の混合液と15%2-メルカプトエタノール水溶液13.6重量部と15%過硫酸アンモニウム水溶液26.5重量部の3液を同時に90分かけて滴下した。次に15%過硫酸アンモニウム水溶液10.6重量部を30分かけて滴下し、80℃で2時間熟成させた。その後、48%水酸化ナトリウ

ム水溶液16.3重量部を加えて中和後、35%過酸化水素水5重量部を添加し90℃で1時間保持した。

【0023】このようにして得られたセメント分散剤のセメント分散性能を下記の方法により評価した。結果を表1に示す。

【0024】(分散性能試験)セメントとして普通ポルトランドセメント(太平洋セメント株式会社製)900g、細骨材として千葉県君津産山砂(比重2.61、FM2.70)1636g、セメント分散剤1.6g(固形分)を含む水315gを用いて、JIS R 5201に準拠しモルタルを調整しタッピングなしでのモルタルの広がりをもルタルフロー値(mm)とした。

【0025】実施例2

実施例1において、水の溶存酸素濃度を2.1mq/kgにした以外は同様の方法でセメント分散剤を得た。得られたセメント分散剤の分散性能を表1に示す。

【0026】実施例3

実施例1において、水の溶存酸素濃度を3.8mq/kgにした以外は同様の方法でセメント分散剤を得た。得られたセメント分散剤の分散性能を表1に示す。

【0027】比較例1

実施例1において、水の溶存酸素濃度を4.5mq/kgにした以外は同様の方法でセメント分散剤を得た。得られたセメント分散剤の分散性能を表1に示す。

【0028】実施例4

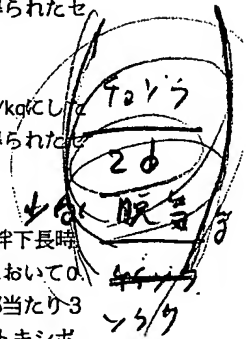
ガラス製反応容器に水520重量部を仕込み、攪拌下長時間窒素置換を行い、水の溶存酸素濃度を25℃において0.7mq/kgとした。次いで、全仕込合計1000重量部当たり3ml/minの窒素雰囲気下53℃に昇温した後、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(エチレンオキシド平均付加モル数9)を284重量部、メタクリル酸84重量部を混合した液と15%3-メルカプトプロピオン酸水溶液19.7重量部と15%過硫酸アンモニウム水溶液23.5重量部の3液を同時に90分かけて滴下した。次に15%過硫酸アンモニウム水溶液6重量部を30分かけて滴下し、53℃で2時間熟成させた。その後、48%水酸化ナトリウム水溶液57重量部を加えて中和後、35%過酸化水素水5重量部を添加し90℃で1時間保持した。得られたセメント分散剤の分散性能を表1に示す。

【0029】比較例2

実施例4において、水の溶存酸素濃度を5.9mq/kgにした以外は同様の方法でセメント分散剤を得た。得られたセメント分散剤の分散性能を表1に示す。

【0030】実施例5

ガラス製反応容器に水415重量部を仕込み、攪拌下長時間窒素置換を行い、水の溶存酸素濃度を25℃において0.4mq/kgとした。次いで、全仕込合計1000重量部当たり3ml/minの窒素雰囲気下80℃に昇温後、60%メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(エチレンオキシド平均付加モル数115)水溶液を353重量部、メトキシボ



リエチレングリコールメタクリレート（エチレンオキシド平均付加モル数9）を123重量部、メタクリル酸50重量部を混合した液と15%2-メルカプトエタノール水溶液14.7重量部と15%過硫酸アンモニウム水溶液13重量部の3液を同時に90分かけて滴下した。次に15%過硫酸アンモニウム水溶液6重量部を30分かけて滴下し、80℃で2時間熟成させた。その後、48%水酸化ナトリウム水溶液19重量部を加えて中和後、35%過酸化水素水5.5重量部を添加し90℃で1時間保持した。得られたセメント分散剤の分散性能を表1に示す。

【0031】比較例3

実施例5において、水の溶存酸素濃度を6.5mg/kgにした以外は同様の方法でセメント分散剤を得た。得られたセメント分散剤の分散性能を表1に示す。

【0032】実施例6

水415重量部を水に対して3容量倍の窒素とをニュースタティックミキサー（東京日進ジャバラ株式会社）を用いて混合し、実施例1と同様のガラス製反応容器に投入した。この水の溶存酸素濃度を測定したところ25℃において0.1mg/kgであった。続いて実施例5と同様の方法でセメント分散剤を得た。得られたセメント分散剤の分散性能を表1に示す。

【0033】実施例7

ガラス製反応容器に水333重量部を仕込み、攪拌下長時間窒素置換を行い、水の溶存酸素濃度を25℃において0.2mg/kgとした。次いで、全仕込合計1000重量部あたり3ml/minの窒素雰囲気下65℃に昇温した後、60%メトキ *

*シポリエチレングリコールメタクリレート（エチレンオキシド平均付加モル数115）水溶液を563重量部、メタクリル酸34重量部、アクリル酸メチル16.9重量部の混合液と15%メルカプトコハク酸水溶液28重量部と15%2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩水溶液11.8重量部の3液を同時に90分かけて滴下し、65℃で180分熟成させた。次に、48%水酸化ナトリウム水溶液13重量部を加えて中和後冷却した。得られたセメント分散剤の分散性能を表1に示す。

10 【0034】比較例4

実施例7において、水の溶存酸素濃度を5.2mg/kgにした以外は同様の方法でセメント分散剤を得た。得られたセメント分散剤の分散性能を表1に示す。

【0035】実施例8

ガラス製反応容器に水397.6重量部を仕込み、80%ポリエチレングリコールモノアリルエーテル（エチレンオキシド平均付加モル数25）水溶液を439.1重量部、マレイン酸77.5重量部を仕込み、48%NaOH水溶液27.8重量部を滴下した後に窒素置換を行った。この水溶液の25℃での溶存酸素濃度は0.5mg/kgであった。次いで窒素雰囲気下70℃まで昇温し、15%過硫酸アンモニウム水溶液49.3重量部を6時間かけて滴下し、70℃で4時間熟成しセメント分散剤を得た。得られたセメント分散剤の分散性能を表1に示す。

【0036】

【表1】

		単 量 体			水中の溶存 酸素濃度 (mg/kg)	重合 温度 (℃)	メタクリル酸の 反応率* (%)	重合 開始剤	連鎖 移動剤	モルタル フロー値 (mm)	
		(A)	(B)	その他							
実 施 例	1	MPEGMAA (n=115)	—	メタクリル酸	—	0.2	80	45.2	APS	2-ME	248
	2	MPEGMAA (n=115)	—	メタクリル酸	—	2.1	80	38.0	APS	2-ME	240
	3	MPEGMAA (n=115)	—	メタクリル酸	—	3.8	80	31.1	APS	2-ME	211
	4	MPEGMAA (n=9)	—	メタクリル酸	—	0.7	53	67.8	APS	MPA	238
	5	MPEGMAA (n=115)	MPEGMAA (n=9)	メタクリル酸	—	0.4	80	52.3	APS	2-ME	281
	6	MPEGMAA (n=115)	MPEGMAA (n=9)	メタクリル酸	—	0.1	80	55.8	APS	2-ME	281
	7	MPEGMAA (n=115)	—	メタクリル酸	アクリル酸メチル	0.2	65	46.5	V-50	Msuc	246
	8	ALPEG (n=25)	—	マレイン酸	—	0.5	70	—	APS	—	235
比 較 例	1	MPEGMAA (n=115)	—	メタクリル酸	—	3.2	80	16.7	APS	2-ME	170
	2	MPEGMAA (n=9)	—	メタクリル酸	—	3.8	53	14.3	APS	MPA	182
	3	MPEGMAA (n=115)	MPEGMAA (n=9)	メタクリル酸	—	5.8	80	18.2	APS	2-ME	178
	4	MPEGMAA (n=115)	—	メタクリル酸	アクリル酸メチル	5.2	65	12.5	V-50	Msuc	165

* 総単量体の30重量%を添加したときのメタクリル酸の反応率

【0037】（注）表中の記号は以下の意味であり、n 50 はオキシアルキレン基の平均付加モル数である。

・MPEGMAA: メトキシポリエチレングリコールモノメタ
クリレート
・ALPEG: ポリエチレングリコールモノアリルエーテル
・APS: 過硫酸アンモニウム
・V-50: 2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン) 二塩*

* 酸塩

・2-ME: 2-メルカプトエタノール
・MPA: 3-メルカプトプロピオン酸
・MSuc: メルカプトコハク酸

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード(参考)
C 0 8 F 216/12		C 0 8 F 216/12	
220/04		220/04	
220/26		220/26	
222/02		222/02	
222/06		222/06	
290/06		290/06	
// C 0 4 B 103:40		C 0 4 B 103:40	
(72)発明者 小柳 幸司		F ターム(参考)	4J011 AA05 DB03 DB27 HA02 HA08
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研			4J027 AC02 AC03 AC04 AC06 AC07
究所内			BA04 BA05 BA06 BA07 BA08
(72)発明者 柴田 賢吾			BA13 BA14 CB02
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研			4J100 AE09P AJ02Q AJ03Q AJ09Q
究所内			AJ10Q AK32Q AL08P BA03P
(72)発明者 坂田 勝			BA07P BA08P BA17Q BA18Q
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研			BA32Q BC43P CA04 EA06
究所内			FA19 FA27 FA30 JA15